

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-295940

| | | | |
|---------------------------|------|-----------|------------------------|
| ⑤ Int. Cl. ⁴ | 識別記号 | 庁内整理番号 | ⑬ 公開 昭和62年(1987)12月23日 |
| C 08 L 23/12 | LCG | A-6609-4J | |
| C 08 K 9/06 | CAM | | |
| | KFU | 6845-4J | |
| C 08 L 23/12 | LCM | B-6609-4J | |
| //(C 08 L 23/12 23:26) | | | |
| (C 08 L 23/12 51:06) | | | |

審査請求 有 発明の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 ポリプロピレン成形材料

⑮ 特 願 昭62-147350

⑯ 出 願 昭52(1977)2月21日

⑰ 特 願 昭52-18452の分割

| | | |
|---------|------------|-------------------|
| ⑱ 発 明 者 | 沖 田 泰 介 | 茨木市新郡山2丁目18番-406号 |
| ⑱ 発 明 者 | 大 石 金 光 | 滋賀県滋賀郡志賀町高城248-30 |
| ⑱ 発 明 者 | 東 川 芳 晃 | 高槻市玉川1-26番地1-502号 |
| ⑱ 発 明 者 | 吉 見 周 二 | 高槻市宮野町9-35 |
| ⑱ 発 明 者 | 木 村 純 一 | 高槻市宮野町9-35 |
| ⑲ 出 願 人 | 住友化学工業株式会社 | 大阪市東区北浜5丁目15番地 |
| ⑳ 代 理 人 | 弁理士 諸石 光熙 | 外1名 |

明 細 書

1. 発明の名称

ポリプロピレン成形材料

2. 特許請求の範囲

ポリプロピレン(A) 89～57wt%およびガラス繊維に対して0.02～0.2 PHRのアミノシラン系カップリング剤および0.2～1.2 PHRのエポキシ樹脂で処理したガラス繊維(B) 11～43wt%からなる混合物(A+B)に対して、ガラス繊維(B)に対してのアクリル酸又は無水マレイン酸の重量比率が0.01～0.06の範囲になるようにアクリル酸又は無水マレイン酸を含む変性ポリプロピレン(C)を添加した混合物(A+B+C)をベント型押出機で減圧状態で押出加工して得られるVM(揮発分)0.1wt%以下の強じんなポリプロピレン成形材料。

3. 発明の詳細な説明

本発明は優れた物性を有するガラス繊維強化ポリプロピレン成形材料に関する。

一般にポリプロピレンは優れた物理的、化学的特性を有し、汎用の成形材料として広く用いられている。しかしながらその耐熱性、剛性の改良を主目的としてガラス繊維などの補強材で強化する場合、他の熱可塑性樹脂、例えばナイロン、ポリカーボネート、スチレン系樹脂等に比較して補強効果が小さく単純に混合するだけでは実用上満足すべき複合材料は得られない。これは基本的にはポリプロピレンが反応性の官能基を有しておらずガラス繊維との接着性が悪いことに起因しているが、この欠点を補うためシラン系のカップリング剤などを用いてガラス繊維の表面処理をおこなうことは通常なされており、ある程度の効果は得られているが、満足すべき結果は得られていない。

また、シラン系カップリング剤でガラス繊維の表面処理を行いそのカップリング剤と反応性の官能基を有し、かつポリプロピレンとの相溶性に優れた適当な化合物を第三成分として添加する方法もあり、実際におこなわれている例も

あるが、この場合も又充分満足すべき結果は得られていない。

又、別な方法としてアクリル酸、無水マレイン酸に代表される不飽和カルボン酸をポリプロピレンと共重合させたり、あるいはグラフト重合させた変性ポリプロピレンを用いることも報告されており、かなりの効果をあげてはいるが、いまだ充分とはいえない。しかしながら、この方法によればカルボキシル基とガラス繊維の処理剤であるシラン系カップリング剤との間に強固な化学結合が形成され、これによりポリプロピレンとガラス繊維の間に優れた接着性があるが、変性ポリプロピレンを使用した系では、シラン系カップリング剤のみ使用した系とか、第三成分を添加した系よりは、はるかに耐熱性、機械的強度の向上がみられるが、その効果とともに変性ポリプロピレンの使用は種々の問題を発生させた。特に変性ポリプロピレンはベース樹脂であるポリプロピレンに比較して、はるかに吸湿性であるため、押出加工時に発泡等の問

題を発生させて、操業の安定性を悪くし、又物性面においても発泡にともない気泡を含むことからガラス繊維とマトリックス樹脂の界面にボイドを発生させることにもなり、変性ポリプロピレンを用いて接着性を向上させた効果も結果的には充分にあらわれないという場合が多かった。

本発明はポリプロピレンをガラス繊維にて補強する場合に変性ポリプロピレンを用い、かつ前述した如き問題も解消し、従来のものに比較して物性面で飛躍的に向上したガラス繊維強化ポリプロピレン成形材料に関する。

本発明はポリプロピレン(A) 89～57 wt%およびガラス繊維に対して0.02～0.2 PHRのアミノシラン系カップリング剤および0.2～1.2 PHRのエポキシ樹脂で処理したガラス繊維(B) 11～43 wt%からなる混合物(A+B)に対して、ガラス繊維(B)に対してのアクリル酸又は無水マレイン酸の比率が0.01～0.06の範囲になるようにアクリル酸又は無水マレイン酸を含む変性ポ

リプロピレン(C)を添加した混合物(A+B+C)をベント型押出機で減圧度500 mmHg以上の減圧状態で押出加工して得られる強じんなガラス繊維強化ポリプロピレン成形材料に関するものであり、具体的な検討結果については実施例に示す。

本発明に用いられるポリプロピレンは一般的にポリプロピレンの名称でいわれる結晶性ポリプロピレンのことであり、プロピレンの単独重合体およびプロピレンの共重合体中の含有率が15 wt%以下の他の α -オレフィン、例えばエチレンとの本質的に結晶性である共重合体を意味するものである。又、ガラス繊維の処理剤としてはカップリング剤としてアミノシランを0.02～0.2 PHR、集束剤として0.2～1.2 PHRのエポキシ樹脂を添加したものがよく、カップリング剤としては他にビニルシラン、アクリルシラン、エポキシシラン等又、集束剤としては酸ビ等について検討をおこなったが、上述した処理剤を用いる場合に並びうるような結果は得

られなかった。又、添加量についてはカップリング剤の場合はガラス繊維に対して0.02 PHR以上、好ましくは0.04 PHR以上がよく、上限は0.2 PHRまでが実用的であり、それ以上添加しても機械的物性、耐熱性等の物性面で向上はみられない。又、集束剤の場合は0.2 PHR以上、好ましくは0.3 PHR以上がよく上限は1.2 PHRまでが実用的であり、それ以上添加しても物性面での向上はあまりみられず、逆に熱安定性の点で着色等の問題が発生してくる。又、混合物中のガラス繊維濃度はガラス繊維の補強効果が顕著になる11 wt%以上43 wt%までが実用的であり、それ以上になると物性面でのバランスが悪くなり、製造面でも難しくなる。

又、本発明に用いられる変性ポリプロピレンは所定量のポリプロピレンに無水マレイン酸又はアクリル酸を有機過酸化物とともに添加し、一般に用いられる押出機中で溶融混練し、製造される。変性ポリプロピレン中の無水マレイン酸又はアクリル酸の濃度は任意でよいが変性ポ

リプロビレンの熱安定性、グラフト率等から2.0～6.0wt%ぐらいが適当であり、又混合物中の無水マレイン酸又はアクリル酸の濃度は混合物中のガラス繊維濃度(処理剤の量)により決定され、ガラス繊維に対して前述した処理剤濃度であればガラス繊維とアクリル酸又は無水マレイン酸の比率が0.01～0.06が適当であり、0.01以下では変性効果が不充分であり、0.06以上であれば特に熱安定性の点で実用上問題が発生する。

又、本発明では前述したポリプロピレン、ガラス繊維、変性ポリプロピレンを混合する場合にベント型押出機を用いてベント部分より真空ポンプ等の設備にて減圧状態で押出加工し、製品のVM(揮発分)を0.1wt%以下にすることを特徴としている。変性ポリプロピレンは吸湿性であるため減圧ではない一般の条件(大気解放下)で押出加工をおこなうと成形品が発泡し、操業の安定性を悪くし、物性面でもマトリックスポリマーとガラス繊維の接着状態を不良にす

るため、期待した程の効果が得られない。そのため従来までは変性ポリプロピレンの予備乾燥等がおこなわれてきたが、予備乾燥では表面付着水分を若干取り除くという程度の効果しかなく、はなはだ不充分である。

又、VM(揮発分)については実施例にも示すが、0.1wt%以下にすることが必要であり、減圧状態で加工すればある程度の物性を有するものは得られるが、0.1wt%以上のVM(揮発分)を含んでおれば満足すべき物性のものは得られない。

なお、VM(揮発分)は試料約10grを105℃恒温乾燥器内で5時間加熱乾燥した後の揮発分を重量%であらわしたものを意味する。

又、本発明の成形材料に一般的な各種の酸化防止剤、紫外線吸収剤等の安定剤および一般的な顔料、無機充填剤等の添加は任意になし得る。

実施例1

カップリング剤および集束剤の影響

| 物性項目 | 処理剤(PHR) | 比 | | | 例 | | |
|-----------------------------------|-----------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | | a(0.7) | | | b(0.7) | | |
| | | c(0.1) | d(0.1) | e(0.1) | c(0.1) | d(0.1) | e(0.1) |
| 引張強度 | Kg/cm ² | 1,100 | 740 | 760 | 980 | 760 | 750 |
| 曲げ強度 | 度 | 46,000 | 44,000 | 45,000 | 45,000 | 46,000 | 44,000 |
| 曲げ剛性 | 度 | 1,300 | 840 | 860 | 1,060 | 820 | 860 |
| *1 衝撃強度(ノッチ付) | Kg-cm/cm ² | 10.5 | 5.4 | 5.6 | 7.8 | 5.3 | 5.6 |
| *2 HDT (18.6 Kg/cm ²) | ℃ | 46.0 | 23.3 | 23.5 | 33.0 | 22.9 | 24.2 |
| | | 148 | 136 | 138 | 146 | 132 | 134 |

*2 荷重たわみ温度

*1 シンチャールビニ樹脂接合剤

1) 集束剤

a: エポキシ樹脂

b: 酢酸ビニル樹脂

2) カップリング剤

c: γ-アミノプロピルトリメトキシシラン

d: ビニルエトキシシラン

e: γ-メタアクリロキシプロピルトリメトキシシラン

3) 配合処方

(A) ベースポリプロピレン(住友ノーブレン® W 501, MI=8) 50 wt%, 所定の処理をおこなった(B) ガラス繊維 30 wt% (混合物(A+B)においてAは62.5 wt%, Bは37.5 wt%に相当する), アクリル酸変性ポリプロピレン(アクリル酸含量4.0 wt%) 20 wt%をリボンブレンダーを使用して混合。

4) テストピース

上記混合物をベント型押出機(L/D=25, C.R.=3.3, 65mm)にて減圧度680mmHgの条件で押出造粒し(樹脂温度230℃), 射出成形機にて所定のテストピースを作成(樹脂温度250℃)。

実施例 4

変性 P P (ポリプロピレン) 添加量の影響

| 物性項目 | 混合体 (A+B+C) における濃度、添加量 | | | | | |
|--------------------------------|------------------------|--|--------|--------|--------|--------|
| | (A) ポリプロピレン (wt%) | | 60 | 50 | 40 | 80 |
| | (B) ガラス繊維 濃度 (wt%) | | 30 | 30 | 30 | 10 |
| | (C) 変性 P P 添加量 (wt%) | | 10 | 20 | 30 | 10 |
| 物性項目 | 混合体 (A+B) における濃度 | | 重量比 | | | |
| | (wt%) | | 0.01 | 0.03 | 0.04 | 0.04 |
| | (wt%) | | 33.3 | 37.5 | 42.8 | 11.1 |
| | (wt%) | | 920 | 1,100 | 1,160 | 680 |
| 引張強度 | kg/cm ² | | 47,000 | 46,000 | 46,000 | 30,000 |
| 曲げ剛性 | 度 | | 1,010 | 1,300 | 1,380 | 920 |
| 曲げ強度 | 度 | | 8.9 | 10.5 | 11.0 | 6.2 |
| 衝撃強度 (ノッチ付) | kg-cm/cm ² | | 32.0 | 46.0 | 47.8 | 34.8 |
| ・ (ノッチなし) | 度 | | 144 | 148 | 149 | 132 |
| HDT (18.6 kg/cm ²) | ℃ | | 146 | 148 | 149 | 146 |

(注) ガラス繊維の処理は a (0.7 PHR), c (0.1 PHR)。その他はすべて実施例 1 と同様。

実施例 5

押山条件による物性変化

| 物性項目 | VM (wt%) | | 比較例 | | | |
|--------------------------------|-----------------------|--|--------|--------|--------|--------|
| | 0.15 | | 0.08 | 0.06 | 0.04 | 0.04 |
| 引張強度 | kg/cm ² | | 680 | 880 | 1,100 | 1,160 |
| 曲げ剛性 | 度 | | 42,000 | 46,000 | 46,000 | 46,500 |
| 曲げ強度 | 度 | | 820 | 940 | 1,300 | 1,320 |
| 衝撃強度 (ノッチ付) | kg-cm/cm ² | | 6.2 | 8.7 | 10.5 | 11.0 |
| ・ (ノッチなし) | 度 | | 28.4 | 36.2 | 46.0 | 46.2 |
| HDT (18.6 kg/cm ²) | ℃ | | 139 | 144 | 148 | 148 |

(注) ガラス繊維の処理は a (0.7 PHR), c (0.1 PHR)。その他はすべて実施例 1 と同様。

実施例 2

集束剤添加量の影響

| 物性項目 | 処理剤 (PHR) | | | | | |
|--------------------------------|-----------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| | c (0.1) | | | | | |
| 引張強度 | kg/cm ² | | | | | |
| 曲げ剛性 | 度 | | | | | |
| 曲げ強度 | 度 | | | | | |
| 衝撃強度 (ノッチ付) | kg-cm/cm ² | | | | | |
| ・ (ノッチなし) | 度 | | | | | |
| HDT (18.6 kg/cm ²) | ℃ | | | | | |
| 引張強度 | 920 | 980 | 1,100 | 1,160 | 1,170 | 1,170 |
| 曲げ剛性 | 46,000 | 46,000 | 46,000 | 47,000 | 46,500 | 46,500 |
| 曲げ強度 | 1,060 | 1,120 | 1,300 | 1,380 | 1,360 | 1,360 |
| 衝撃強度 (ノッチ付) | 9.4 | 9.8 | 10.5 | 11.4 | 11.5 | 11.5 |
| ・ (ノッチなし) | 42.0 | 44.0 | 46.0 | 48.0 | 51.2 | 51.2 |
| HDT (18.6 kg/cm ²) | 144 | 145 | 148 | 152 | 151 | 151 |
| 熱安定性 | 変色せず | 変色せず | 変色せず | 変色せず | 変色せず | 変色大 |
| 燃点 | 150℃ × 10H 間の変色度合 | 150℃ × 10H 間の変色度合 | 150℃ × 10H 間の変色度合 | 150℃ × 10H 間の変色度合 | 150℃ × 10H 間の変色度合 | 150℃ × 10H 間の変色度合 |

(注) その他の条件はすべて実施例 1 と同様。

実施例 3

カップリング剤添加量の影響

| 物性項目 | 処理剤 (PHR) | | | | | |
|--------------------------------|-----------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| | a (0.7) | | | | | |
| 引張強度 | kg/cm ² | | | | | |
| 曲げ剛性 | 度 | | | | | |
| 曲げ強度 | 度 | | | | | |
| 衝撃強度 (ノッチ付) | kg-cm/cm ² | | | | | |
| ・ (ノッチなし) | 度 | | | | | |
| HDT (18.6 kg/cm ²) | ℃ | | | | | |
| 引張強度 | 890 | 1,020 | 1,100 | 1,180 | 1,160 | 1,160 |
| 曲げ剛性 | 44,000 | 45,000 | 46,000 | 46,000 | 46,000 | 46,000 |
| 曲げ強度 | 1,040 | 1,100 | 1,300 | 1,360 | 1,380 | 1,380 |
| 衝撃強度 (ノッチ付) | 7.9 | 9.2 | 10.5 | 10.6 | 10.4 | 10.4 |
| ・ (ノッチなし) | 39.2 | 44.6 | 46.0 | 46.8 | 47.2 | 47.2 |
| HDT (18.6 kg/cm ²) | 142 | 146 | 148 | 149 | 149 | 149 |
| 熱安定性 | 変色せず | 変色せず | 変色せず | 変色せず | 変色せず | 変色大 |
| 燃点 | 150℃ × 10H 間の変色度合 | 150℃ × 10H 間の変色度合 | 150℃ × 10H 間の変色度合 | 150℃ × 10H 間の変色度合 | 150℃ × 10H 間の変色度合 | 150℃ × 10H 間の変色度合 |

(注) その他の条件はすべて実施例 1 と同様。